

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: **1020020009786 A**
 (43)Date of publication of application: **02.02.2002**

(21)Application number: **1020000043249**
 (22)Date of filing: **27.07.2000**
 (30)Priority: **..**
 (51)Int. Cl **C09D 183/04**

(71)Applicant: **LG CHEM. LTD.**
 (72)Inventor: **JANG, SEONG HUN**

(54) SILOXANE-BASED HIGH REFRACTIONAL AND ULTRAHIGH REFRACTIONAL COATING COMPOSITION IMPROVING ADHESIVE ABILITY, GLOSS ABILITY, STORAGE AND WORK STABILITY

(57) Abstract:

PURPOSE: Provided is a siloxane-based high refractive and ultrahigh refractive coating composition using a high refractive composite oxide filler, which is excellent in adhesive ability, gloss ability, storage and work stability. CONSTITUTION: The high refractive and ultrahigh refractive coating composition comprises: 100pts.wt. of a base resin comprising 0.1-50pts.wt. of a compound selected from the group consisting of an organosilane represented by the formula 1:R₁Si(OR₂)₄-a, hydrolysis products thereof, and partial condensates thereof, such as methyl trimethoxy silane and vinyl triethoxy silane, and 10-60pts.wt. of a compound selected from the group consisting of an organosilane represented by the formula 2:R₃bSi(OR₄)₄-b, hydrolysis products thereof, and partial condensates thereof, such as 3-glycidyloxy propyl trimethoxy silane; 10-130pts.wt. of a solvent; 1-100pts.wt. of a composite oxide comprising at least three selected from the group consisting of titanium oxide, antimony oxide, zirconium oxide, and tin oxide; 0.1-10pts.wt. of a compound selected from the group consisting of zirconium alkoxide, hydrolysis products thereof, and partial condensates thereof; and 10-50pts.wt. of C₁-C₁₂ ketone or diketone. In the formula, R₁ and R₂ are independently C₁-C₆ alkyl, alkenyl, halogenated alkyl, allyl, or aromatic group, a and b are an integer of 0-3, R₄ is C₁-C₆ alkyl.

copyright KIPO 2002

Legal Status

Date of request for an examination (20000727)
 Notification date of refusal decision ()
 Final disposal of an application (registration)
 Date of final disposal of an application (20030804)
 Patent registration number (1004053020000)
 Date of registration (20031031)
 Number of opposition against the grant of a patent ()
 Date of opposition against the grant of a patent ()
 Number of trial against decision to refuse ()
 Date of requesting trial against decision to refuse ()
 Date of extinction of right ()

(19) 대한민국특허청 (KR)
(12) 공개특허공보 (A)

(51) 。 Int. Cl. ⁷
C09D 183/04

(11) 공개번호 특2002 - 0009786
(43) 공개일자 2002년02월02일

(21) 출원번호 10 - 2000 - 0043249
(22) 출원일자 2000년07월27일

(71) 출원인 주식회사 엘지씨아이
성재갑
서울시영등포구여의도동20번지

(72) 발명자 장성훈
대전광역시서구월평동누리아파트114동706호

(74) 대리인 유미특허법인
송만호

심사청구 : 있음

(54) 부착성, 광택성, 저장 및 작업 안정성을 향상시킨실록산계 고굴절 및 초고굴절 피복 조성물

요약

본 발명은 고굴절 복합 산화물 충전제를 사용한 실록산계 피복 조성물에 관한 것으로, 특히 부착성, 광택성, 저장 및 작업 안정성이 우수한 실록산계 고굴절 피복 조성물에 관한 것이다.

본 발명은 종래의 오가노실란 화합물을 기본수지로 사용하는 실록산계 고굴절 피복 조성물에 있어서, 고굴절용 충전제로 사용하던 (표면 처리되지 않은) 단일 산화물을 표면처리한 3~4 종의 복합 산화물로 대체하여 광택성과 작업 안정성을 향상시키고, 종래의 실란 커플링제의 경화촉매인 알루미늄 알콕사이드를 지르코늄 알콕사이드로 대체하고, 최종 조성물의 숙성 온도 및 숙성 시간을 조절함으로써 분자량을 조절하게 하여 부착성과 저장 안정성을 향상시킨 피복 조성물이다.

색인어

렌즈, 피복조성물, 안경, 고굴절, 굴절율, 오가노실란, 복합산화물, 지르코늄알콕사이드, 케톤, 광택도

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[산업상 이용분야]

본 발명은 고굴절 복합 산화물 충전제를 사용한 실록산계 피복 조성물에 관한 것으로, 특히 부착성, 광택성, 저장 및 작업 안정성이 우수한 실록산계 고굴절 피복 조성물에 관한 것이다.

[종래 기술]

일반적으로 투명 플라스틱 물질은 가볍고 내파열성이 우수하여 여러 분야에서 유리 대용품으로 많이 사용되고 있다. 특히 광학용 렌즈, 산업 안전경 또는 레저용 고글 등에 주로 사용되고 있다.

그러나 플라스틱 물질은 유리와 달리 대부분이 연질의 표면을 가지고 있어서 쉽게 긁히는 단점이 있다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 일반적으로 유기물 또는 실리콘 피복제로 플라스틱 물질의 표면에 보호막을 형성시켜서 사용하고 있다. 이러한 목적으로 사용되는 피복제로는 폴리우레탄, 아크릴계 유기물 또는 스테아레이트 실리콘계 피복제 등이 있다.

일반적으로 피복 조성물은 내마모, 착색성, 내용매성, 부착성 및 저장 안정성 등의 특성이 요구된다. 그러한 종래의 피복 조성물은 이러한 특성을 충분히 충족시키지 못하는 결점을 가지고 있어서 사용상 한계를 나타내고 있다. 따라서 이러한 바람직한 특성을 모두 갖춘 피복 조성물을 제조하는 것이 필요하다.

이러한 피복 조성물 제조의 시도로서, 한국 공개 특허 공보 제89-2892호 및 영국 특허 출원 제2044787A호 등에서는 착색 가능한 내마모성 실록산계 피복 조성물이 기재되어 있다. 그러나 이 피복 조성물은 경화시 변색이 발생하고, 저장 안정성이 우수하지 못하여 장기간 사용하는 것이 불가하며, 경시변화에 따른 내마모성의 저하와 피막층의 박리 현상 발생이 있는 단점이 있었다.

또한 일본공개특허공보 소53-30361호, 소57-2735호 및 소62-9266호에서는 상기 피복 조성물과 유사한 조성물을 기재하고 있으나 경화 도중의 변색, 경시변화에 따른 피복액 자체의 변색, 피막의 내마모성 및 내후성 불량 등의 문제점이 있었다.

또한 한국공개특허공보 제96-20734호에서는 수성-알코올성 실리콘 분산액을 포함하는 수지에 물성 조절을 위하여 무기-유기 화합물 및 유기 첨가제를 혼합하여 저장 안정성, 내마모성, 착색성, 내용매성, 부착성, 내후성이 우수하며, 특히 광학용 렌즈에서 간섭현상이 발생되지 않는 실록산계 피복 조성물이 기재되어 있다.

한편, 광학용 렌즈에 있어서 시력 교정용 플라스틱 안경 렌즈가 최근에 많이 사용되고 있는데, 이는 유리 렌즈에 비하여 플라스틱이 갖는 안전성, 경량성, 용이한 염색성이 사용자의 요구에 부합되기 때문이다. 이러한 교정용 플라스틱 안경 렌즈로 사용되던 종래의 아릴디글리콜 카보네이트는 비교적 굴절률이 낮다. 보통의 안경 렌즈가 테의 두께와 돛수 사이에 비례 관계가 있고, 특히 강도가 요구되는 렌즈는 두꺼운 테를 사용해야 하므로 이러한 굴절률이 낮은 플라스틱 렌즈는 플라스틱의 경량 특성을 발휘시킬 수 없으며, 안경의 외관이 우수하지 못한 단점이 있었다. 이에 따라서 고굴절률 플라스틱 안경 렌즈가 요구되는 것이다.

고굴절률 플라스틱 재료는 안경 렌즈에 있어서 고굴절률화를 위한 분자 설계상 방향 환(環)과 할로젠을 분자 구조에 도입함으로써 부착성과 내충격성에 문제점이 있으며, 이러한 고굴절률 플라스틱 재료의 기재에 고굴절의 피복 조성물을 피복시켜야만 기재의 광학적 특성을 나타내게 할 수 있는 것이다. 그러한 경화된 피복이 고굴절률을 얻기 위해서 대기 중에서 매우 불안정한 티타늄계 유기 화합물을 사용해야 하는 데, 이의 사용은 공정 제어가 어렵고, 반응기 설계가 복잡하여 높은 생산 비용이 요구되었었다.

따라서 본 발명자들은 상기 고굴절률 피복 조성물의 문제점을 해결하기 위하여 한국특허출원 제98-38432호에 대기 중의 수분에 대하여 비교적 안정하며 굴절률과 경도가 티탄계 유기 화합물보다 더 우수한 산화 티타늄 또는 산화 안티몬을 무기 충전제로 사용한 실리콘계 피복 조성물을 제안한바 있다. 이 피복 조성물은 굴절률이 1.60 이상, 경도가 8H 이상이며, 내마모성이 우수한 고굴절 내마모 피복 조성물로서, 특히 기재와 피복층의 중간에 프라이머층을 피복하여 다양한 고굴절 렌즈에서 별도의 에칭 공정 없이 부착을 가능하게하며, 동시에 내충격성도 우수하게 한 것이다. 이러한 프라이머층은 티탄계 무기물이 종래의 티탄계 유기 화합물에비하여 내마모성, 굴절률이 우수하나 부착성이 낮은 단점을 보완한 것이며, 고굴절 기재가 갖는 낮은 내충격성을 보완하는 역할을 한 것이다.

그러한 상기 피복 조성물을 상품화하는데 하기의 문제점들이 있었다.

- a) 측면 광택도가 중굴절 피복 조성물보다 낮으며;
- b) 프라이머를 사용하지 않는 경우 렌즈 에칭이 중굴절 렌즈 에칭 조건과 유사하며, 알카리에 약한 고굴절 렌즈 표면이 쉽게 손상되어 재작업에 어려움이 있으며; 및
- c) 수분에 민감한 고굴절 충전제의 사용으로 습도가 높은 작업 환경에서는 백화가 발생하며, 작업 개시후 1 개월 마다 충전제의 응집 현상으로 액을 교환해 주어야 하는 불편함이 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서 본 발명은 상기 고굴절 내마모 피복 조성물의 문제점을 해결하기 위하여 광택성, 부착성, 작업 및 저장 안정성을 향상시킨 실록산계 고굴절 및 초고굴절 내마모 피복 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여, 실록산계 고굴절 및 초고굴절 피복 조성물에 있어서,

- a) i) 하기 화학식 1로 표시되는 오가노실란, 그의 가수 분해물, 및 그의 부분 축합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물 0.1~50 중량부; 및
- ii) 하기 화학식 2로 표시되는 오가노실란, 그의 가수 분해물, 및 그의 부분 축합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물 10~60 중량부를 포함하는 기본 수지 100 중량부;
- b) 용매 10~130 중량부;
- c) 산화티타늄(TiO_2), 산화안티모늄(Sb_2O_5), 산화지르코늄(ZrO_2), 및 산화주석(SnO_2)으로 이루어진 군으로부터 3종 이상 선택되는 복합 산화물 1~100 중량부;

d) 하기 화학식 3으로 표시되는 지르코늄알콕사이드, 그의 가수분해물, 및

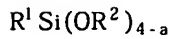
그의 부분 축합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물 0.1~10

중량부; 및

e) 탄소수 1~12의 케톤 또는 디케톤 10~50 중량부

를 포함하는 광택성, 부착성, 저장 및 작업 안정성이 우수한 실록산계 고굴절 및 초고굴절 피복 조성물을 제공한다.

[화학식 1]



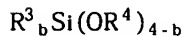
상기 식에서,

R^1, R^2 는 각각 독립적으로 탄소 수 1~6의 알킬기, 알케닐기, 할로젠화

알킬기, 알릴기 또는 방향족기이고,

a는 0~3의 정수이다.


[화학식 2]



상기 식에서,

R^3 는 $R^5OCH_2C(R^6)=CH_2$ (여기에서, R^5 는 탄소 수 1~4의 알킬렌 라디칼

이고, R^6 는 수소 또는 탄소 수 1~4의 알킬 라디칼),

또는 $-R^7-$  (여기에서, R^7 은 수소, 탄소 수 1~4의 알킬렌 라디칼

또는 탄소 수 1~4의 알킬 라디칼)이고,

R^4 는 탄소수 1~6의 알킬기이고,

b는 0~3의 정수이다.

[화학식 3]



상기 식에서,

R^8 는 탄소수 1~6의 알킬기이다.

또한 본 발명은 상기 조성물을 50 °C 이상에서 10 시간 이상 숙성시켜 제조되는 조성물도 제공한다.

이하에서 본 발명을 상세하게 설명한다.

[작 용]

본 발명은 종래의 오가노실란 화합물을 기본수지로 사용하는 실록산계 고굴절 피복 조성물에 있어서, 고굴절용 충전제로 사용하던 표면 처리되지 않은 단일 산화물을 표면처리한 3~4 종의 복합 산화물로 대체하여 광택성과 작업 안정성을 향상시키고, 종래의 실란 커플링제의 경화촉매인 알루미늄 알콕사이드를 지르코늄 알콕사이드로 대체하고, 최종 조성물의 숙성 온도 및 숙성 시간을 조절함으로써 분자량을 조절하게 하여 부착성과 저장 안정성을 향상시킨 피복 조성물이다.

본 발명의 조성물에 있어서 기본 수지의 하나는 상기 화학식 1로 표시되는 오가노실란, 그의 가수분해물 또는 그의 부분 축합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 화합물이다. 이러한 화합물의 화학식 1의 식에 있어서, a가 1 이상인 경우는 R^1 이 메틸계가 가장 바람직하는데, 그 이유는 알킬기가 길어지면 조성물이 연질이 되기 때문이다. 필요에 따라서 메틸기를 갖는 것과 이와 다른 라디칼을 가지는 것을 병용할 수 있으나 메틸기를 포함하는 실란 화합물의 몰 수가 다른 실란 화합물의 몰수보다 최소한 길거나 많아야 한다. 또한 a가 0 인 경우는 R^2 가 탄소수 1~6의 알킬기이다.

본 발명에 사용되는 화학식 1로 표시되는 실란 화합물의 예로는 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 비닐메틸디메톡시실란, 비닐메틸디에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 테트라에톡시실란, 디부톡시디메틸실란, 부톡시트리메틸실란, 부틸트리메톡시실란, 디페틸에톡시비닐실란, 메틸트리아소프로폭시실란, 메틸트리아세톡시실란, 테트라페녹시실란, 테트라프로폭시실란, 비닐트리아소프로폭시실란 등이 있다.

상기 기본 수지인 화학식 1로 표시되는 오가노실란 화합물, 그의 가수분해물 또는 그의 부분 축합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물의 함량은 기본 수지 성분의 총 고형분 함량을 기준으로 0.1 내지 50 중량부이며, 바람직하게는 1 내지 10 중량부이다.

본 발명의 조성물에 있어서 기본 수지의 다른 하나는 상기 화학식 2로 표시되는 오가노실란, 그의 가수분해물 또는 그의 부분 축합물이다. 이 화합물은 에폭시 작용기를 가진다는 것에 그 특징이 있다. 이 에폭시 작용기는 조성물을 기재상에 경화시킬 때 유기 염료의 착색 또는 염색을 가능하게 하는 역할을 한다. 이러한 실란 화합물의 예로는 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸에톡시실란, 베타 (3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란 등이 있다.

상기 기본 수지인 화학식 2로 표시되는 오가노실란 화합물, 그의 가수분해물 또는 그의 부분 축합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물의 함량은 기본 수지 성분의 총 고형분 함량을 기준으로 10 내지 60 중량부이며, 바람직하게는 15 내지 30 중량부이다.

본 발명의 실록산계 피복 조성물 중에서 특별히 사용되는 상기 c)의 고굴절 산화물은 3~4 종의 복합 산화물로서, 예를 들면 TiO_2 - ZrO_2 - SnO_2 등으로 표시되며, 굴절률이 1.70~2.40을 나타내고, 경도와 투과도가 매우 높은 초미립 세라믹 분말이다. 이 분말은 반응성과 분산성이 우수하여 실록산계 피복조성물과도 잘 혼합되며, 그 크기가 5~30 nm이므로 피복된 막의 투명도를 손상시키지도 않는다.

알려진 바에 의하면 금속산화물의 경도는 산화실리콘(SiO_2) < 산화지르코늄 (ZrO_2) < 산화티타늄(TiO_2) < 산화안티모늄(Sb_2O_5) < 산화알루미늄(Al_2O_3)의 순이며,

금속산화물의 굴절률은 산화실리콘(SiO_2) < 산화알루미늄(Al_2O_3) < 산화지르코늄(ZrO_2) < 산화안티모늄(Sb_2O_5) < 산화티타늄(TiO_2)의 순이다.

일반적으로 초미립 복합 산화물은 여러 종류의 금속알콕사이드 또는 금속염으로부터 출발하며, 결정으로 석출하여 수세 및 분산을 거쳐 안정화시킨다. 이렇게 하여 얻은 산화물은 굴절률, 경도 및 투과도가 우수하여 실리콘계 피복 조성물로 사용할 경우 굴절률을 1.60 내지 1.80으로 조절할 수 있으며, 대기 중에서도 매우 안정하여 공정제어와 반응기 설계가 용이하며, 생산성이 우수하다.

이러한 상기 c)의 초미립 복합 산화물은 상기 a)의 기본 수치 총 고형분에 대하여 5 내지 100 중량부 포함시키는 것이 좋으며, 15~50 중량부가 더욱 바람직하다. 5 중량부 미만의 사용은 고굴절률 피막을 얻기가 어려우며, 100 중량부 이상은 피막의 경도가 낮아진다.

본 발명의 d)의 지르코늄 알콕사이드는 본 발명의 조성에 있어서 경화 촉매 및 가교 결합제로서의 역할을 한다. 이러한 지르코늄 알콕사이드는 상기 a) i)의 성분, a) ii)의 성분 및 c)의 성분과 반응하여 액상에서 3 차원 구조의 안정한 분자 덩어리를 형성함으로써 저장 안정성을 개선시키는 동시에 피막을 형성하여 가열 경화시킬 경우 경화 속도를 기존의 알루미늄 알콕사이드보다 더 현저하게 촉진시킨다. 따라서 낮은 온도에서 짧은 시간 내에 부착력이 우수한 높은 경도의 피막을 얻을 수 있다.

이러한 지르코늄 알콕사이드는 저장 안정성 및 경화 특성을 고려하여 단독으로 가수분해 및 부분축합시켜서 사용할 수 있으며, 상기 a) i) 또는 a) ii)의 오가노실란과 선택적으로 또는 함께 반응시켜서 안정한 분자덩어리를 형성한 후 다시 가수분해 및 축합시켜서 사용할 수 있다. 이와 같은 지르코늄 알콕사이드의 예로는 지르코늄 부톡사이드, 지르코늄 에톡사이드 등이 있으며, 조성물에 있어서의 함량은 상기 a)의 기본 수치 총 고형분에 대하여 0.1~10 중량부, 바람직하게는 1~5 중량부이다. 0.1 중량부 미만은 상대적으로 경도가 낮으며, 10 중량부를 초과하는 것은 표면경화가 빨라서 작업성이 저하된다.

본 발명의 실록산계 피복 조성물의 제조시 상기 a)의 기본 수치와 c)의 복합 산화물 및 d)의 화합물은 균일한 혼합이 요구되므로 서로 상용성이 있어야 한다. 이때 혼합이 불균일하게 되면 최종 제품에는 오반 및 불투명한 반점이 나타나게 되어 경화 필름의 균일성이 불량하게 된다.

본 발명의 조성물에 포함되는 상기 e)의 착체는 탄소수 1~12의 케톤 또는 디케톤 화합물로서 상기 a), c) 및 d)의 성분들의 축합반응을 억제하여 저장 안정성을 현저하게 개선하는 작용을 한다. 이와 같은 상기 e)의 성분의 예로는 아세틸아세톤, 아세톤, 메틸에틸케톤, 2,4-헥사디온 등이 있으며, 이들의 조성내 함량은 상기 a)의 기본 수치 총 고형분에 대하여 10~50 중량부, 바람직하게는 20~30 중량부이다.

본 발명의 실록산계 피복 조성물은 저장 안정성, 및 내마모성 등의 제반 물성을 고려하여 그의 pH 및 반응속도를 조절하는 것이 필요하다. 이와 같은 목적으로 촉매를 사용하는데 그의 예로는 초산, 인산, 황산, 염산, 질산, 클로로설포닉산, 파라-톨루엔설포닉산, 트리클로로아세트산, 폴리포스포릭산, 아이오딕산, 요오드산 무수물, 퍼클로릭산 등과 같은 산 촉매 계열; 가성소다, 포타슘하이드록사이드, 노말부틸아민, 디-노말부틸아민, 이미다졸, 암모늄 퍼클로레이트 등과 같은 염기 촉매 계열이 있다. 이들은 코팅액의 최종 pH 또는 성분에 따른 반응속도 그리고 적용기재에 대한 부착성 등을 고려하여 단독 또는 2 종 이상을 병용할 수 있다.

일반적으로 본 발명의 실록산계 피복 조성물은 알콜류, 셀로솔브류 등의 유기 용제에 희석하여 사용된다. 이들의 예로는 메탄올, 에탄올, 이소프로필알콜, 부탄올, 디아세톤알콜, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 셀로솔브아세테이트 등이 있으며, 이들의 첨가는 조성물 총 고형분의 10~50 중량%(10 내지 130 중량부)에서 조절하여 사용한다.

본 발명의 내마모성 피복제는 기재와의 밀착성, 가공성, 반사 방지성 등을 보다 개선시킬 목적으로 본 발명의 효과가 저하되지 않는 범위에서 각종의 첨가제를 사용할 수도 있다. 이러한 첨가제의 예는 폴리올레핀계 에폭시수지, 사이클로헥산옥사이드, 폴리글리시딜에스터류, 비스페놀A형 에폭시수지, 에폭시아크릴레이트수지 또는 벤조페논계, 벤조트리아졸계, 페놀계 등의 자외선 흡수제 등이다. 또한 도포성을 개선하기 위하여 각종의 계면활성제를 배합할 수도 있다. 특히 디메틸실록산과 폴리에테르의 블록공중합체나 그래프트공중합체 또는 불소계 계면활성제 등이 사용될 수 있다.

본 발명의 피복 조성물은 고굴절 플라스틱 광학제품 등의 플라스틱 기재에 도포하여 가열처리함으로써 고경도의 보호 피막을 얻게 되는 것이다. 이때의 도포 방법은 실크스크린, 롤코팅, 스프레이코팅, 침적코팅 또는 스핀코팅 등이 사용될 수 있다.

본 발명의 피복 조성물의 피복후 경화조건은 배합비나 성분에 따라서 다소 차이가 있으나 일반적으로는 기재의 연화점 미만의 온도인 60~150 ℃에서 20 분 내지 수시간 경화함으로써 목적하는 경도의 보호피막을 얻을 수 있다.

본 발명의 피복 조성물에 의하여 얻은 경화피막은 분산염료로 염색이 가능하다. 이러한 염색은 분산염료의 농도, 온도, 시간 등의 조건을 임의로 결정할 수 있으며, 일반적으로는 0.1~1 중량% 농도의 염료 수용액을 사용하며, 80~100 ℃의 온도에서 5~10 분간 침적하여 염색하게 된다.

본 발명의 실록산계 고굴절 피복 조성물에 의하여 형성된 피막은 저장 안정성이 우수하여 상온에서도 장기간 보존 사용이 가능하고, 동시에 경화성이 매우 우수하다. 따라서 경화된 보호피막은 고경도의 우수한 내마모성, 내용매성의 특성을 나타내며, 경화시 변색이 없으며, 상기 c)의 고굴절 복합산화물이 경화된 피복의 굴절률을 1.60~1.80의 범위에서 임의로 조절 가능하게 할 수 있으며, 특히 고굴절 플라스틱 렌즈에 적용할 때는 멀티 피복과의 설계가 용이하여 수차에 의한 간섭효과를 배제시킬 수 있으며, 동시에 우수한 광택성, 부착성, 저장 및 작업 안정성을 나타낸다.

또한 본 발명의 조성물은 50 ℃ 이상의 온도에서 10 시간 이상 숙성시킨 후 피막을 형성시켜 사용할 수 있다.

이하의 실시예와 비교예에 의하여 본 발명을 구체적으로 설명하며, 단 이들 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명이 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[실시예]

하기 실시예에 있어서 본 발명의 피복 조성물에 의하여 형성된 피막의 물성은 하기 표 1과 같이 평가하였다.

[표 1]

저장 안정성	25 ℃에서 3 개월간 저장하였을 때의 점도 변화로 평가하였다. 점도 변화가 미미한 경우는 ○, 변화가 작은 경우는 ○, 상당한 변화가 있는 경우는 △로 표시하였다.
외 관	경화 후의 피막을 눈으로 관찰하여 간섭효과의 유무로 판단하였다.
내마모성	#000 스틸울을 1.5 kg의 해머에 묶어 렌즈에 30 회 문질러서 긁힘이 없는 것을 1, 조금 있는 것을 2, 심한 것을 3으로 하였다.
부착성	ASTM D3359에 의하여 피막에 1 mm 간격으로 그어 100 칸을 만든 후 일본 니치반사의 폭 24 mm 셀로판테이프를 이용하여 5 회 박리 테스트를 실시하여 박리되지 않은 칸수를 세어서 판정하였다.
내용제성	이소프로필알콜, 아세톤에 침지시킨 솜으로 100 회 문지른 후 외관검사로 판정하였다.
내열탕성	피복된 고굴절 렌즈(한독 알프스 광학 제조)를 100 ℃ 끓는 물에 30 분간 침전 후 외관 검사 및 부착성 테스트를 실시하였다.
경화시의 변색성	경화 후 렌즈를 육안으로 관찰하여 판정하였다.
내후성	피복된 렌즈를 UVA 340을 사용하여 에더로메터에서 3 일간 방치 후 옐로우니스 인덱스를 측정하여 판정하였다.
염색성	BPI 선브라운 염료(블레인 파우어 인코포레이티드사 제조)의 0.2 중량% 수용액에 피복된 렌즈를 90 ℃에서 5 분간 침적한 후 렌즈의 투과율을 측정하였다.
경 도	피복 조성물을 고굴절 평판에 침적 피복한 후 경화시켜 연필 경도계를 사용하여 측정하였다.
측면 광택성	피복 조성물을 고굴절 안경 렌즈(건식 연마한 렌즈)에 인상 속도 35~40 sec/70mm로 침적 코팅한 후 110~120 ℃에서 2시간 경화시켜 렌즈 측면을 육안으로 관찰하여 판정하였다.
작업 안정성	피복 조성물을 습도 50 % 이상에서 침적 코팅한 후 경화시키지 않고 대기 중에 장시간 방치하여 백화 발생 여부를 판정하였다.

실시예 1

반응 온도 25 ℃를 유지시킬 수 있는 자켓 반응기(jacket reactor)에 테트라에톡시실란 100 g, 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란 250 g, 에탄올 146 g 알루미늄 이소프로폭사이드 7.3 g 을 첨가한 후 약 5 분간 교반하고 여기에 pH 2.5의 초산 수용액 80 g을 넣고 약 3 시간 교반한 다음 아세틸 아세톤 145 g을 첨가하였다.

이 용액에 메탄올로 분산된 TiO_2 - SnO_2 - ZrO_2 (니산화학사 제조 HIT - 30M, 입경 5~20nm, 구형, 결정상, 고형분 30 중량%)을 350 g 첨가하고 약 1 시간 후에 반응을 종료시켰다.

안경용 초고굴절 렌즈(케미그라스사 제조 MR - 7, 굴절률 1.66)를 에칭없이 상기 제조된 피복조성물에 침적시켜 피복시킨 후 110 ℃에서 2 시간 경화시켰다. 이 피막의 물성은 표 2에 나타내었다.

실시예 2

TiO_2 - SnO_2 - ZrO_2 (니산화학사 제조 HIT - 30M, 입경 5~20nm, 구형, 결정상, 고형분 30 중량%)을 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란으로 미리 표면처리한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 피복조성물을 제조하고, 안경용 초고굴절 렌즈에 피복하고, 이 피막의 물성을 표 2에 나타내었다.

실시예 3

경화 촉진제인 알루미늄 알콕사이드를 지그코늄 알콕사이드로 치환한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 피복조성물을 제조하고, 안경용 초고굴절 렌즈에 피복하고, 이 피막의 물성을 표 2에 나타내었다.

실시예 4

상기 실시예 3에서 제조된 피복조성물을 반응온도 50 ℃에서 24 시간 숙성한 후 상기 실시예 1과 동일하게 안경용 초고굴절 렌즈에 피복하고, 이 피막의 물성을 표 2에 나타내었다.

비교예 1

TiO₂ - SnO₂ - ZrO₂ (니산화사 제조 HIT - 30M, 입경 5~20nm, 구형, 결정상, 고형분 30 중량%)을 산화 안티모늄(니산화사 제조 AMT - 130S)으로 치환한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 피복조성물을 제조하고, 안경용 초고굴절 렌즈에 피복하고, 이 피막의 물성을 표 2에 나타내었다.

[표 2]

구 분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1
저장 안정성	○	○	○	◎	○
외 관	간섭현상없음	간섭현상없음	간섭현상없음	간섭현상심함	간섭현상있음
내마모성	◎	◎	◎	◎	◎
부착성	90/100	90/100	98/100	100/100	90/100
냉열탕성	외 관	이상없음	이상없음	이상없음	이상없음
	부착성	85/100	85/100	100/100	85/100
경화 변색성	없음	없음	없음	없음	없음
내후성 (Δ YI)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
염색성 (%)	68	67	58	48	68
내마모성 (Δ H(%))	1.3	1.3	1.4	1.5	1.3
경 도	8H	8H	7H	6H	8H
측면 광택성	△	◎	◎	◎	△
내용매성	이상없음	이상없음	이상없음	이상없음	이상없음
작업안정성	△	◎	◎	◎	△

발명의 효과

본 발명의 실록산계 고굴절 피복 조성물에 의하여 형성된 피막은 저장 안정성이 우수하여 상온에서도 장기간 보존 사용이 가능하고, 동시에 경화성이 매우 우수하다. 따라서 경화된 보호피막은 고경도의 우수한 내마모성, 내용매성의 특성을 나타내며, 경화시 변색이 없으며, 본 발명의 조성물에 포함되는 고굴절 복합산화물이 경화된 피복의 굴절률을 1.60~1.80의 범위에서 임의로 조절 가능하게 할 수 있으며, 특히 고굴절 플라스틱 렌즈에 적용할 때는 멀티 피복과의 설계가 용이하여 수차에 의한 간섭효과를 배제시킬 수 있으며, 동시에 우수한 광택성, 부착성, 저장 및 작업 안정성을 나타낸다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

광택성, 부착성, 저장 및 작업 안정성이 우수한 실록산계 고굴절 및 초고굴절 피복 조성물에 있어서,

a) i) 하기 화학식 1로 표시되는 오가노실란, 그의 가수 분해물, 및 그의

부분 축합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물 0.1~50 중량부;

및

ii) 하기 화학식 2로 표시되는 오가노실란, 그의 가수 분해물, 및 그의 부분 축합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물 10~60 중량부를 포함하는 기본 수지 100 중량부;

b) 용매 10~130 중량부;

c) 산화티타늄(TiO_2), 산화안티모늄(Sb_2O_5), 산화지르코늄(ZrO_2), 및 산화주석(SnO_2)으로 이루어진 군으로부터 3종 이상 선택되는 복합 산화물 1~100 중량부;

d) 하기 화학식 3으로 표시되는 지르코늄알콕사이드, 그의 가수분해물, 및 그의 부분 축합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물 0.1~10 중량부; 및

e) 탄소수 1~12의 케톤 또는 디케톤 10~50 중량부를 포함하는 실록산계 고굴절 및 초고굴절 피복 조성물:

[화학식 1]

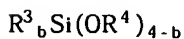


상기 식에서,

R^1 , R^2 는 각각 독립적으로 탄소 수 1~6의 알킬기, 알케닐기, 할로젠화 알킬기, 알릴기 또는 방향족기이고,

a는 0~3의 정수이고;


[화학식 2]



상기 식에서,

R^3 는 $\text{R}^7\text{OCH}_2\text{C}(\text{R}^5)=\text{CH}_2$ (여기에서, R^5 는 탄소 수 1~4의 알킬렌 라디칼

이고, R^6 는 수소 또는 탄소 수 1~4의 알킬 라디칼),

또는 $-\text{R}^7-$  (여기에서, R^7 은 수소, 탄소 수 1~4의 알킬렌 라디칼

또는 탄소 수 1~4의 알킬 라디칼)이고,

R^4 는 탄소수 1~6의 알킬기이고,

b는 0~3의 정수이고;

[화학식 3]

$Zr(OR^8)_4$

상기 식에서,

R^8 는 탄소수 1~6의 알킬기이다.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 a) i)의 화학식 1로 표시되는 오가노실란의 가수분해물 또는 그의 부분축합물이 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 비닐메틸디메톡시실란, 비닐메틸디에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 테트라에톡시실란, 디부톡시메틸실란, 부톡시트리디메틸실란, 부틸트리메톡시실란, 디페닐에톡시비닐실란, 메틸트리아이소프로폭시실란, 메틸트리아세톡시실란, 테트라페톡시실란, 테트라프로폭시실란, 비닐트리아이소프로폭시실란으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 실록산계 고굴절 및 초고굴절 피복 조성물.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

상기 a) ii)의 화학식 2로 표시되는 오가노실란의 가수분해물 또는 그의 부분 축합물이 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸에톡시실란, 베타(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 실록산계 고굴절 및 초고굴절 피복 조성물.

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

상기 c)의 복합 산화물은 입경이 5~30 nm인 초미립 세라믹 분말이고, 알코올에 분산된 산화티타늄, 산화아티모늄, 산화주석, 산화지르코늄의 화합물이 오가노실란의 부분축합물 또는 가수분해물로 표면처리되는 실록산계 고굴절 및 초고굴절 피복 조성물.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

상기 c)의 복합 산화물이 15~50 중량부 포함되는 실록산계 고굴절 및 초고굴절 피복 조성물.

청구항 6.

제 1 항에 있어서,

상기 d)의 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물이 지르코늄알콕사이드, 그의 가수분해물, 및 그의 부분 축합물로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 조성물내에 1~5 중량부 포함되는 실록산계 고굴절 및 초고굴절 피복 조성물.

청구항 7.

제 1 항 기재의 조성물을 50 ℃ 이상의 온도에서 10 시간 이상 숙성시켜서 제조되는 실록산계 고굴절 및 초고굴절 피복 조성물.